



PCT/FR00/02384

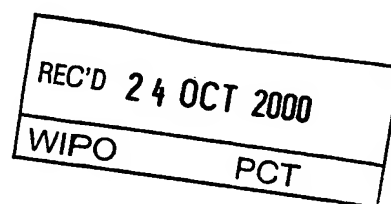
03 OCT. 2000

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

4

COPIE OFFICIELLE



Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 21 SEP. 2000

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ  
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cédex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30



**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **26 AOUT 1999**  
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **9910821**  
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **75 INPI PARIS B**  
DATE DE DÉPÔT **26 AOUT 1999**

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  
**CABINET BEAU DE LOMENIE**  
**158, rue de l'Université**  
**75340 PARIS CEDEX 07**

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande  
de brevet européen

demande initiale

☐ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

"Composition non éthanolique comprenant un hydrofluoroéther perfluoré et au moins un co-solvant autre que l'eau et l'éthanol comprenant un ester d'un polyacide et son utilisation dans des compositions parfumantes"

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

**LVMH RECHERCHE**

Forme juridique

**Groupement d'intérêt  
économique**

Nationalité (s) **française**

Adresse (s) complète (s)

**20, avenue Hoche**  
**75008 PARIS**

Pays

**FR**

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire)

**Gérard PORTAL**  
**Gérard PORTAL**  
**CPI n° 92-1203**  
**Conseil en Propriété Industrielle**  
**B.J. - N° 92 1203**  
**Cabinet BEAU DE LOMENIE**

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI



L'invention concerne essentiellement une composition non éthanolique  
5 comprenant un hydrofluoroéther perfluoré et au moins un co-solvant autre que  
l'eau et l'éthanol comprenant un ester d'un polyacide et son utilisation dans des  
compositions parfumantes.

De telles compositions parfumantes sont de préférence des  
compositions de parfum sans éthanol dont tous les composants sont miscibles  
10 entre eux donnant ainsi à la composition l'aspect d'un liquide limpide.

Dans les produits parfumants (parfum, eau de toilette, etc.), la  
présence d'alcool (éthanol), qui est utilisé principalement comme agent  
solubilisant du concentré de parfum, pose un certain nombre de problèmes bien  
connus à l'homme de l'art. C'est pourquoi il a été recherché depuis de nombreuses  
15 années des produits parfumants évitant l'apport d'alcool en le remplaçant par  
d'autres agents solubilisants.

A titre d'exemples, on pourra se reporter aux documents WO 99/18925  
et US 5,468,725, qui décrivent des compositions de parfum sans alcool en utilisant  
respectivement des silicones comme agent solubilisant et la technique des micro-  
20 émulsions.

L'un des problèmes généraux qui se pose est la préservation olfactive  
de la composition parfumée du concentré et notamment la neutralité olfactive des  
agents de solubilisation utilisés.

Par ailleurs, il est aussi connu par le document WO 99/11225 des  
25 préparations cosmétiques contenant comme ingrédients essentiels au moins 1 %  
d'hydrofluoroéther dans le but d'améliorer la tolérance de ces compositions vis-à-  
vis de la peau et d'améliorer le toucher du produit cosmétique.

Il est également connu par le document WO 99/26600 l'utilisation  
d'hydrofluoroéthers perfluorés comme agents de dissolution de composés  
30 aromatiques pour la réalisation d'une composition cosmétique. Dans ce document,  
il est envisagé d'une manière générale en page 3, lignes 21 à 25, la possibilité  
d'ajouter au moins un co-solvant qui est indiqué comme étant préférentiellement  
choisi dans le groupe constitué par l'éthanol et l'eau, c'est-à-dire en pratique un  
mélange hydroalcoolique. Les exemples qui sont donnés dans ce document  
35 concernent tous l'utilisation exclusive d'un hydroperfluoroéther pour solubiliser  
des huiles essentielles. Les hydroperfluoroéthers cités sont le méthoxynonafluoro-

butane, en abrégé MNFB, exemples 1 et 2, l'éthoxynonafluorobutane, en abrégé ENFB, exemples 3 à 8, et également le propoxy-undécafluoropentane.

5 Dans le cadre de compositions parfumantes, il existe un problème spécifique qui consiste dans la solubilité nécessaire de tous les constituants d'une telle composition parfumante. Un composant principal est constitué par un concentré de parfum qui contient des huiles essentielles ainsi que divers composants tels que des agents émulsionnants ou tensioactifs, des esters gras, ou des dérivés de cellulose, ainsi que d'autres composants qui sont bien connus de l'homme de l'art.

10 Dans le cadre d'essais réalisés en vue d'obtenir des compositions sans éthanol ou alcool, le déposant a réalisé des essais tendant à vérifier si des hydrofluoroéthers perfluorés pouvaient être seuls capables de réaliser une solubilisation totale de tels concentrés de parfum en vue de la préparation de compositions parfumantes, ces concentrés de parfum étant disponibles dans le commerce et commercialisés par des sociétés spécialisées dans leur fabrication  
15 telles que la société GIVAUDAN, Suisse, la société FIRMENICH, Suisse ou la société International Flavors & Fragrances (IFF), USA. Or, il s'avère que les essais ont tous été négatifs, en ce sens que les liquides obtenus n'étaient pas limpides, faisant apparaître clairement deux phases distinctes.

20 Ainsi, la présente invention a pour but principal de résoudre le nouveau problème technique consistant en la fourniture d'une solution qui permette de réaliser des compositions capables d'obtenir la solubilisation complète pour aboutir à un liquide essentiellement limpide de concentrés de parfum en vue notamment de la préparation de compositions parfumantes.

25 La présente invention a encore pour but principal de résoudre le nouveau problème technique consistant en la fourniture d'une solution qui permette de réaliser la solubilisation précitée de concentrés de parfum à l'aide d'agents solubilisants qui soient neutres ou sensiblement neutres vis-à-vis des qualités olfactives dudit concentré de parfum, en vue de la préparation notamment  
30 de compositions parfumantes d'excellente qualité.

La présente invention a encore pour but principal de résoudre les deux nouveaux problèmes techniques énoncés ci-dessus, selon une solution qui soit sans éthanol ou alcool et qui n'utilise pas comme agent co-solvant l'eau, l'éthanol ou leurs mélanges.

35 L'invention permet de résoudre l'ensemble de ces problèmes techniques pour la première fois d'une manière satisfaisante, simple, utilisable à

l'échelle industrielle et cosmétique notamment pour la mise au point de compositions parfumantes sans éthanol ou alcool, d'excellente qualité, en particulier des parfums et eaux de toilette.

5 Ainsi, selon un premier aspect, la présente invention fournit une composition sans éthanol ou alcool, comprenant un hydrofluoroéther, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un ester d'un polyacide.

10 Il a été découvert, d'une manière surprenante, que la combinaison d'un hydrofluoroéther et d'un ester de polyacide, agissant comme co-solvant, permettait de réaliser une solubilisation quasi-parfaite ou parfaite de concentrés de parfum, permettant d'obtenir une solution essentiellement limpide permettant de fabriquer des compositions parfumantes d'excellente qualité. En outre, il a été observé, également de manière surprenante, que la combinaison de l'hydrofluoroéther et de l'ester de polyacide constituait un agent solubilisant neutre ou essentiellement neutre d'un point de vue olfactif vis-à-vis des parfums concernés.

15 Le composant hydrofluoroéther est de préférence un composant perfluoré. Ces composés sont bien connus de l'homme de l'art et sont, par exemple, du type de ceux décrits dans le document WO 99/11225 et peuvent présenter la formule générale  $C_nH_mF_p-O-C_xH_yF_z$  dans laquelle n est un nombre allant de 1 à 12 ; m est un nombre allant de 0 à 25 ; p est un nombre allant de 0 à 11 ; m + p = 2n + 1 ; x est un nombre de 1 à 12 ; y est un nombre de 0 à 25 ; x est un nombre de 0 à 11 et y + z = 2x + 1. Dans cette formule, il est exclu qu'à la fois m et y soient égaux à 0 et qu'à la fois p et z soient égaux à 0, comme décrit dans ce document pour assurer l'exactitude de la formule chimique.

25 Certains composés hydrofluoroéthers perfluorés, répondant à la formule générale ci-dessus, sont décrits dans le document WO 99/26600, à savoir le méthoxy-nonafluorobutane, l'éthoxy-nonafluorobutane, le propoxy-undécafluoropentane. On peut encore utiliser le méthoxy-heptafluoropropane disponible dans le commerce.

30 L'ester de polyacide précité est de préférence un ester de polyacide hydroxylé qui est encore de préférence formé avec un alcool ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 1 et 30, de préférence compris entre 1 et 8, en particulier méthanol, éthanol, isopropanol, octanol. Le polyacide présente de préférence un nombre d'atomes de carbone compris entre 3 et 8, le polyacide actuellement préféré étant hydroxylé et constitué par l'acide citrique et l'ester de polyacide actuellement préféré étant constitué par un éthylcitrate et en particulier de triéthylcitrate, ou un octylcitrate, en particulier le trioctylcitrate.

Les proportions relatives en poids de l'ester de polyacide relativement au composant hydrofluoroéther peuvent varier dans des limites qui ne modifient pas sensiblement le caractère olfactif des parfums. Généralement, l'ester de polyacide pourra représenter de 0,1 à 20 % en poids du composant hydrofluoroéther, et en particulier de 1 à 15 % en poids.

On peut également prévoir tout autre composant complémentaire dans ladite composition, en particulier un deuxième co-solvant, tel qu'un silicone ou un composant améliorant les qualités d'une composition parfumante, telle que la rémanence de ladite composition sur la peau, par exemple un phtalate tel que le diéthylphtalate. Cependant, le silicone est préféré car il combine à la fois les propriétés de co-solvant et de rémanence.

De préférence, la proportion en silicone sera calculée pour correspondre à environ 1 à 10 % en poids par rapport au poids de la composition parfumante finale.

A titre de silicones, on pourra utiliser avantageusement les silicones volatiles, en particulier celles commercialisées par la société américaine DOW CORNING telle que le DC200 1 centiStokes, ou le DC200 0,65 centiStokes, ou encore un diméthicone ou un cyclométhicone, en particulier le pentacyclométhicone, disponible dans le commerce, ou un organotrisiloxane tel que par exemple décrit dans le document PCT publié sous le numéro WO 99/06018 et en particulier commercialisé sous le nom de SILATRIPHENE par la société RHODIA, France.

Cette composition peut aussi comprendre différents additifs habituellement utilisés pour préparer des compositions de parfums ou d'eau de toilette, et par exemple, des filtres U-V, des agents anti-oxydants, des agents anti-oxydants, des colorants, etc. De tels additifs complémentaires seront généralement ajoutés à une proportion pouvant aller jusqu'à 2 % en poids de la composition finale.

Selon un deuxième aspect, la présente invention couvre aussi l'utilisation d'un ester d'un polyacide tel que précédemment défini en combinaison avec un hydrofluoroéther comme agent solubilisant d'un concentré de parfum en vue notamment de la préparation de compositions parfumantes, telles que parfums ou eaux de toilette.

Selon un troisième aspect, la présente invention couvre aussi une composition parfumante, sans éthanol ou alcool, comprenant un concentré de parfum, un hydrofluoroéther, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au



moins un ester d'un polyacide en quantité suffisante pour obtenir un aspect essentiellement limpide de ladite composition.

5 Cette composition parfumante avantageusement comprendra d'environ 65 à environ 85 % en poids de composant hydrofluoroéther par rapport au poids final de la composition parfumante.

Selon une autre caractéristique avantageuse de cette composition parfumante, celle-ci comprendra d'environ 1 à environ 10 % en poids d'ester de polyacide précité, de préférence de 3 à 8 % en poids, par rapport au poids final de la composition parfumante.

10 Selon une autre caractéristique avantageuse de la composition parfumante, celle-ci comprendra d'environ 5 à environ 20 % en poids de concentré de parfum. Dans ce cadre, dans le cas d'eau de toilette, la concentration en concentré de parfum sera généralement de l'ordre de 5 % en poids par rapport au poids final de l'eau de toilette. Dans le cas de parfum, la concentration en  
15 concentré de parfum sera généralement comprise entre 10 et 20 % en poids de la composition finale de parfum.

Ainsi, la composition parfumante sera de préférence constituée par une eau de toilette ou un parfum.

20 Naturellement, que ce soit pour le deuxième aspect ou le troisième aspect, diverses variantes de réalisation résultent du premier aspect. Ainsi, l'hydrofluoroéther et l'ester d'un polyacide sont tels que définis dans le cadre du premier aspect. Il en est de même pour tout autre composant complémentaire qui peut être présent et qui a été décrit dans le cadre du premier aspect.

25 Par ailleurs, dans le cadre de l'un quelconque des aspects de l'invention, la composition peut avantageusement contenir jusqu'à 2 % en poids de la composition finale de tout additif habituellement utilisé pour préparer des compositions parfumantes, tels que parfums ou eaux de toilette, par exemple des filtres UV, des agents anti-oxydants, des colorants, etc.

30 Le procédé de préparation de la composition est aisément compréhensible par un homme de l'art. Généralement, il comprendra tout d'abord l'ajout de l'ester de polyacide au concentré de parfum, puis l'ajout des éventuels composés complémentaires, et en particulier un deuxième co-solvant tel qu'un silicone ou un composant améliorant les qualités de la composition parfumante telle que la rémanence de la composition sur la peau, par exemple un phtalate  
35 précité, les éventuels autres additifs en particulier des filtres UV, des agents anti-oxydants ou des colorants, et enfin le composant hydrofluoroéther qui sera de

préférence ajouté en dernier et qui pourra aussi généralement constituer le solde de la formule.

La présente invention sera maintenant illustrée à l'aide d'exemples de compositions de parfum et d'eau de toilette, sans éthanol ou alcool, d'aspect  
5 totalement limpide ou solution parfaite, donnés simplement à titre d'illustration et qui ne sauraient donc en aucune façon limiter la portée de l'invention. Dans les exemples, les pourcentages sont donnés en poids sauf indication contraire.

Exemple 1 de composition de parfum sans éthanol ou alcool, selon l'invention

10 Cette composition de parfum présente la composition suivante :  
- éthoxynonafluorobutane.....68 %  
- triéthylcitrate .....8 %  
- concentré de parfum disponible dans le commerce.....20 %  
- diéthylphtalate .....4 %

15 Cette composition est préparée de la manière suivante :  
On ajoute tout d'abord le triéthylcitrate au concentré de parfum du commerce que l'on mélange intimement, puis le diéthylphtalate et enfin on ajoute l'éthoxynonafluorobutane.

20 On constate que cette composition de parfum ainsi préparée, sans éthanol ou alcool, présente un aspect totalement limpide ou de solution parfaite et que les qualités olfactives du concentré de parfum sont totalement préservées.

Exemple 2 de composition de parfum selon l'invention

25 Cette composition de parfum présente les ingrédients suivants :  
- méthoxynonafluorobutane.....71 %  
- triocylcitrate .....6 %  
- silicone de chez DOW CORNING référence DC200 1cs.....8%  
- concentré de parfum du commerce .....15 %

30 Cette composition est préparée de manière similaire à celle de l'exemple 1. Le silicone étant ajouté après le citrate.

On constate également le caractère totalement limpide ou de solution parfaite de cette composition et la préservation totale des qualités olfactives des parfums.

Exemple 3 de composition de parfum selon l'invention

Cette composition de parfum présente les ingrédients suivants :

- méthoxy heptafluoropropane.....75 %
- triéthylcitrate ..... 6 %
- 5 - mélange 50:50 en poids de diéthylphthalate/  
silicone DC200 1cs de DOW CORNING .....9 %
- concentré de parfum du commerce ..... 10 %

10 Le mélange est réalisé de manière similaire aux exemples 1 et 2 pour obtenir également une composition de parfum sans éthanol ou alcool, aspect totalement limpide ou de solution parfaite, préservant les capacités olfactives des parfums.

Exemple 4 : Composition d'eau de toilette selon l'invention

Cette composition d'eau de toilette présente les ingrédients suivants :

- 15 - méthoxy-nonafluorobutane .....82 %
- triéthylcitrate .....3 %
- pentacyclométhicone ..... 10 %
- concentré de parfums du commerce .....5 %.

20 Cette composition est préparée selon la même procédure de mélange que celle décrite aux exemples précédentes.

25 D'autres variantes de réalisation de ces exemples sont bien connues de l'homme de l'art et peuvent inclure par exemple l'incorporation de divers autres additifs habituellement utilisés pour préparer des compositions parfumantes, tels que parfums ou eaux de toilette, et par exemple des filtres UV, des agents anti-oxydants, des colorants, etc. De tels additifs complémentaires seront généralement ajoutés à une proportion pouvant aller jusqu'à 2 % en poids de la composition finale.

## REVENDICATIONS

1. Composition sans éthanol ou alcool comprenant un hydrofluoroéther, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un ester d'un polyacide.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant hydrofluoroéther est un composant perfluoré, en particulier de formule générale  $C_nH_mF_p-O-C_xH_yF_z$  dans laquelle n est un nombre allant de 1 à 12 ; m est un nombre allant de 0 à 25 ; p est un nombre allant de 0 à 11 ;  $m + p = 2n + 1$  ; x est un nombre de 1 à 12 ; y est un nombre de 0 à 25 ; x est un nombre de 0 à 11 et  $y + z = 2x + 1$ , dans cette formule, il est exclu qu'à la fois m et y soient égaux à 0 et qu'à la fois p et z soient égaux à 0.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le composant hydrofluoroéther est choisi parmi le méthoxynonafluorobutane, l'éthoxy-nonafluorobutane, le propoxy-undécafluoropentane et le méthoxy-heptafluoropropane.

4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'ester de polyacide précité est un ester de polyacide hydroxylé de préférence formé avec un alcool ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 1 et 30, de préférence compris entre 1 et 8, en particulier méthanol, éthanol, isopropanol ou octanol.

5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polyacide présente un nombre d'atomes de carbone compris entre 3 et 8, le polyacide actuellement préféré étant hydroxylé et constitué par l'acide citrique.

6. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'ester de polyacide précité est hydroxylé et choisi parmi un éthylcitrate, en particulier le triéthylcitrate et un octylcitrate, en particulier le trioctylcitrate.

7. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'ester de polyacide précité représente 0,1 à 20 % en poids du composant hydrofluoroéther, en particulier de 1 à 15 % en poids.

8. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un composant complémentaire, en particulier un deuxième co-solvant, tel qu'un silicone, ou un composant améliorant les

qualités d'une composition parfumante, telle que la rémanence de ladite composition sur la peau, par exemple un phtalate, tel que le diéthylphtalate.

5 9. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un silicone, en particulier choisi parmi un silicone volatile, un diméthicone, un cyclométhicone, en particulier le pentacyclométhicone, ou un organo-trisiloxane.

10 10. Utilisation d'un ester d'un polyacide tel que défini à l'une quelconque des revendications précédentes, avec un hydrofluoroéther, comme agent solubilisant d'un concentré de parfums, en vue notamment de la préparation d'une composition parfumante, tels que parfums, ou eaux de toilette.

11. Composition parfumante sans éthanol ou alcool comprenant un concentré de parfums, un hydrofluoroéther, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un ester d'un polyacide en quantité suffisante pour obtenir un aspect essentiellement limpide de ladite composition.

15 12. Composition parfumante selon la revendication 11, caractérisée en ce que le composant hydrofluoroéther est présent en une quantité d'environ 65 à environ 85 % en poids par rapport au poids final de la composition parfumante.

20 13. Composition selon la revendication 11 ou 12, caractérisée en ce qu'elle comprend d'environ 1 à environ 10 % en poids d'ester de polyacide, de préférence de 3 à 8 % en poids par rapport au poids final de la composition parfumante.

14. Composition selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisée en ce qu'elle comprend d'environ 5 à environ 20 % en poids de concentré de parfums.

25 15. Composition parfumante selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une eau de toilette comprenant une concentration en concentré de parfums de l'ordre de 5 % en poids par rapport au poids final de l'eau de toilette.

30 16. Composition selon l'une des revendications 11 à 15, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un parfum, la concentration en concentré de parfums étant comprise entre 10 et 1 % en poids de la composition finale de parfums.

17. Composition parfumante selon l'une des revendications 11 à 16, caractérisée en ce que l'hydrofluoroéther et/ou l'ester de polyacide est tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 9.

35 18. Composition selon l'une des revendications 11 à 17, caractérisée en ce qu'elle comprend un composant complémentaire, en particulier un deuxième

co-solvant, tel qu'un silicone, ou un composant améliorant les qualités d'une composition parfumante, telle que la rémanence de ladite composition sur la peau, par exemple un phtalate, tel que le diéthylphtalate.

- 5 19. Composition selon l'une des revendications 11 à 18, caractérisée en ce qu'elle comprend jusqu'à 2 % en poids de la composition finale d'au moins un additif complémentaire, par exemple un filtre UV, un agent anti-oxydant, un colorant.